

PRODUCTION OF FINE POWDER OF YTTRIUM ALUMINUM GARNET

Patent Number: JP10101411
Publication date: 1998-04-21
Inventor(s): YANAGIYA TAKAKIMI; YAGI HIDEKI; YAMAZAKI HIROO
Applicant(s): KOUNOSHIMA KAGAKU KOGYO KK
Requested Patent: ☐ JP10101411
Application Number: JP19960274165 19960924
Priority Number(s):
IPC Classification: C04B35/44
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce YAG fine particle powder excellent in dispersibility with low coagulation without using urea.

SOLUTION: A mineral acid salt aqueous solution containing a mixture of a yttrium salt and an aluminum salt so that these yttrium and aluminum salts may give the garnet composition are admixed to an aqueous carbonate solution of 7.5-11.0pH by addition of an alkali to crystallize out a water-insoluble salt of yttrium ion and aluminum ion. Then, the reaction mixture is aged, filtered, washed with water, and fired to form a fine particle powder of yttrium aluminum garnet. Since this fine particle powder is less coagulable with high dispersibility, YAG fine particle powder excellent in sintering properties can be produced. Urea is not needed and the precipitation can be formed at a lowered temperature and the anions which cause the secondary particle growth can be readily removed and the environmental problems caused by liberation of ammonia or the remaining urea can be reduced.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-101411

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.⁹
C 0 4 B 35/44

識別記号

F I
C 0 4 B 35/44

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-274165

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月24日

(71) 出願人 390036722

神島化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目2番7号

(72) 発明者 柳谷 高公

大阪市中央区高麗橋4丁目3番7号 神島
化学工業株式会社内

(72) 発明者 八木 秀喜

大阪市中央区高麗橋4丁目3番7号 神島
化学工業株式会社内

(72) 発明者 山崎 裕生

大阪市中央区高麗橋4丁目3番7号 神島
化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 塩入 明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 イットリウムアルミニウムガーネット微粉体の製造方法

(57) 【要約】

【構成】アルカリを加えてpH7.5~11.0とした炭酸塩の水溶液中に、イットリウム塩とアルミニウム塩とをガーネット組成となるように混合した鉬酸塩水溶液を添加してイットリウムイオンとアルミニウムイオンとの水不溶性塩を晶出させ、この後反応液を熟成し、濾過、水洗した後、焼成してイットリウムアルミニウムガーネット微粉体とする。

【効果】凝集が少なく分散性が良いため、焼結性に優れたYAG微粉末を製造できる。尿素を用いないため低温で沈澱を形成でき、かつ二次粒子成長の要因となる陰イオンの除去も容易で、さらにアンモニアの発生や残存尿素による環境問題も減少する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリを加えてpH7.5～11.0とした炭酸塩の水溶液中に、イットリウム塩とアルミニウム塩とをガーネット組成となるように混合した鉍酸塩水溶液を添加してイットリウムイオンとアルミニウムイオンとの水不溶性塩を晶出させ、この後反応液を熟成し、濾過、水洗、焼成してイットリウムアルミニウムガーネット微粉体とする、ことを特徴とするイットリウムアルミニウムガーネット微粉体の製造方法。

【請求項2】 前記熟成を、少なくとも反応液のpHが一定値に達するまで行うことを特徴とする、請求項1のイットリウムアルミニウムガーネット微粉体の製造方法。

【請求項3】 前記鉍酸塩水溶液中でのイットリウム塩とアルミニウム塩の合計濃度を、0.005～1.0mol/Lとしたことを特徴とする、請求項1のイットリウムアルミニウムガーネット微粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の利用分野】本発明は、レーザー用発振子、放電ランプ用エンベロープ、サファイヤ代替用窓材、装飾品等に用い得る透光性YAGセラミックスの製造に有用なYAG微粉体の製造方法に関するものである。なおYAGの組成はY₃Al₅O₁₂で、理論密度は4.55g/cm³である。

【0002】

【従来技術】透光性YAGセラミックスの製造方法としては、これまでにホットプレスによるもの（米国特許：3767,745）や、酸化物微粉末のボールミル混合とCIP成形（静水圧成形）による直接焼結法（特開平3-218963号）が開示されている。ホットプレス法では、装置が高価なうえ量産性に乏しく、またセラミックスの重要な特徴である複雑形状品の製造が困難である。酸化物微粉末混合法では透光性の良い焼結体が得られるが、反応性を増し、かつ混合時の比重差によるイットリアとアルミナとの分離を抑制するため、イットリアの超微粉体を用いる必要がある。このためイットリアとアルミナを別々に製造する必要がある。また超微粉体を用いるため成形密度が低く、その結果、焼結時の収縮が増加し、寸法精度が低下する。さらに量産法として押し出し成形法や射出成形法を適用した場合、成形圧力が高くなりニーダーやスクリュウの摩耗による汚染が増加し、この結果、良質のセラミックスが得られない。

【0003】また単一相YAG微粉末の製造方法としては、これまでにゾルゲル法や水酸化物沈澱法等が報告されているが、透光性焼結体が得られる程度の焼結性は有していない。これは前駆体の沈澱粒子がゲル状の微細な粒子で、乾燥凝集の結果、仮焼時の粒子同士の焼き付きや粒成長が著しくなり、一次粒子の分散性が低下するためである。この点を改善した例として、硫酸塩の直接分

解法（特開昭59-207555号）が開示されている。しかしながらこの方法では分解生成する亜硫酸ガスによる大気汚染が生じるため、亜硫酸ガスの回収が必要である。さらに硫酸根を大量に含むため、高温で硫酸根を分解せねばならず、仮焼時の一次粒子の成長が著しくなる。このため、MgOやSiO₂の焼結助剤なしでは良好な透光性焼結体が得られない。

【0004】このような問題点を均一沈澱法の一つである尿素法により解決したものとして、特開平2-92817号公報がある。これによれば、YAG組成に混合した鉍酸塩の混合物水溶液に硫酸イオンを添加し、これに尿素を加えて加熱し、尿素の加水分解によって生じるアンモニアで粒状沈澱を生成させる。得られた沈澱は粒状で、これを濾過、水洗、乾燥、焼成して分散性の良いYAG微粉体とする。しかしながらこの方法では、金属イオンの加水分解を加速するため、中和に必要な量の7倍以上の尿素を必要とする。そして発生するアンモニアは悪臭を伴い、また排水中に含まれる未分解尿素は環境を汚染する。

【0005】

【発明の課題】この発明の課題は、尿素を用いず、凝集性が低く分散性に優れたYAG微粉体を製造することにある。

【0006】

【発明の構成】この発明は、アルカリを加えてpH7.5～11.0とした炭酸塩の水溶液中に、イットリウム塩とアルミニウム塩とをガーネット組成となるように混合した鉍酸塩水溶液を添加してイットリウムイオンとアルミニウムイオンとの水不溶性塩を晶出させ、この後反応液を熟成し、濾過、水洗、焼成してイットリウムアルミニウムガーネット微粉体とすることを特徴とする。

【0007】好ましくは熟成を少なくとも反応液のpHが一定値に達するまで行い、また好ましくは、鉍酸塩水溶液中でのイットリウム塩とアルミニウム塩の合計濃度を、0.005～1.0mol/Lとする。

【0008】この発明で得られるイットリウムアルミニウムガーネット微粉体（以下YAG微粉体）は、凝集が少なく、一次粒子の平均粒径が例えば0.01～0.2μmで、分散性に優れるため、透明なYAG焼結体の製造に用いることができる。なおこの明細書において、粒径は平均粒径を意味する。

【0009】この発明で得られる沈澱（水不溶性塩）は結晶学的にはアモルファスであるが、形態は粒子状で、尿素法によって得られる粒子状沈澱と同様に濾過、水洗が容易である。また沈澱の組成は炭酸塩ないし塩基性炭酸塩で、水酸化物の沈澱でないため、二次粒子成長の要因となる原料母塩に含まれているCl⁻やNO₃⁻等の無関係陰イオンの除去が容易である。なお発明者らは別の実験で、沈澱中の無関係陰イオン、即ち沈澱から遊離した陰イオンが、仮焼時の二次粒子成長を促進し、YAG微

粉体の焼結性を阻害することを見出した。また沈澱中の無関係陰イオン濃度は、水洗後の値で、2000wt ppm以下が好ましい。

【0010】この発明では沈澱生成に尿素を用いないため、沈澱反応を室温でも行うことができ、さらに尿素の場合のように沈澱反応に直接関与しない大過剰の沈澱剤を用いる必要はない。同様にアンモニアによる悪臭も少なく、排水中の尿素により環境への影響もない。

【0011】この発明では、イットリウムとアルミニウムの塩酸や硝酸、硫酸等の無機酸塩、即ち鉍酸塩を水に溶解する。そして例えばこれらの溶液を、イットリウムとアルミニウムの合計金属イオン濃度が例えば0.005~1.0mol/Lとなるように、YAG組成に合わせて混合する。金属イオン濃度がこれより高い場合、沈澱生成時の粒子同士の接触が増加するため仮焼により粒子同士の焼き付きが生じ、分散性が低い粉末となる。また金属イオン濃度は0.005mol/Lよりも低くても良いが、生産性が低下するので0.005mol/L以上が好ましい。

【0012】アルカリを加えてpH7.5~11.0に調整した炭酸塩の水溶液中に、上記の鉍酸塩溶液を、例えば攪拌下に滴下して添加する。添加の方法は滴下に限らず、炭酸塩水溶液中に鉍酸塩水溶液を徐々に添加するものであれば良い。炭酸塩の水溶液は特に限定するものではないが、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸カルバミン酸水素アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の水溶液が挙げられる。滴下終了後、30分~100時間攪拌下に熟成する。炭酸塩水溶液のpHは、イットリウムとアルミニウムの鉍酸塩水溶液を滴下するにつれて低下するが、その後徐々に上昇して一定値となる。そのため熟成は少なくともpHが上昇して一定値となるまで行えば良く、さらに長時間熟成を行っても焼結性に差異はない。また熟成温度は特に限定しないが、温度が高すぎると急速に熟成が進み、得られる沈澱粒子の粒度分布が広がる傾向があるため、5℃~60℃が好ましい。熟成の機構に付いては定かではないが、滴下直後は粒子径が小さく、熟成することなく製造したYAG原料粉末は乾燥凝集の結果、仮焼時の粒子同士の焼き付きが増加し、分散性の低いものとなる。

【0013】熟成後得られた沈澱は、濾過、水洗を例えば数回繰り返した後に乾燥する。この際、Cl⁻やNO₃⁻、SO₄²⁻等の無関係陰イオン濃度が2000wt ppm以上では仮焼時の二次粒子成長が著しくなるため、この濃度以下になるまで十分に洗浄を行うのが好ましい。得られた沈澱を例えば乾燥後に仮焼して、YAG微粉末を得る。仮焼温度については特に限定しないが、650℃以下の温度では沈澱が充分に分解されず、また1500℃以上の温度では粒子同士の焼結が進みボールミルによる粉碎によっても分散が困難となる。従って、650~1500℃で仮焼するのが適当である。かくして得られたYAG微粉末は、凝集が少なく、一次粒子の平

均粒径が例えば0.01~0.2μmの分散性に優れたものである。

【0014】本発明によれば、透光性YAGセラミックスの原料として有用な、凝集が少なく分散性が良いため焼結性に優れたYAG微粉末を、簡便な工程で低コストで製造できる。さらにアンモニアによる悪臭や過剰尿素による排水の汚染等の問題がない。以下に実施例を説明するが、これらに限定されるものではない。

【0015】

【実施例1】0.5mol/Lの硝酸イットリウム水溶液300mlと0.5mol/Lの硝酸アルミニウム水溶液500mlを1Lビーカーにとり混合し、YAG組成の混合溶液とした。この溶液を、アンモニア水を加えてpH8.0とした2Mの炭酸水素アンモニウム水溶液800ml中に28ml/分の速度で滴下した。この際、YAG組成の混合溶液と、炭酸水素アンモニウム水溶液は共に恒温槽中で25℃に維持した。滴下の途中でのpHの最小値は7.0で、滴下終了後3時間程度でpHは一定値の8.0に達した。滴下終了後、25℃で24時間熟成した後、濾過、水洗を4回繰り返した。なお実施例ではpHが一定になった後も熟成（養生）を続行したが、pHが一定になれば熟成を打ち切っても良い。濾過と水洗の繰り返しにより、沈澱中の無関係陰イオン、ここでは硝酸イオンと遊離の炭酸イオン、の濃度は2000wt ppm以下に低下した。水洗後の沈澱はアモルファスであるが、形態は粒状で濾過や水洗が容易にでき、組成は炭酸塩ないし塩基性炭酸塩である。

【0016】このアモルファス沈澱を空气中120℃で乾燥した後、空气中1300℃で3時間仮焼することにより、分散性に優れた一次粒子で平均粒径0.1μm、二次粒子で0.18μmのYAG微粒子が得られた。得られたYAG微粒子2gを、20φ金型を用いて100kgf/cm²の圧力で一次成形した後、2Ton/cm²の圧力でCIP成形し、1650℃にて3時間真空焼結した。焼結体は理論密度に達しており、焼結体の両面を厚さ2mmとして鏡面研磨した後、波長600nmにおける光直線透過率を測定すると79%であった。

【0017】

【実施例2~16】塩化イットリウム水溶液と塩化アルミニウム水溶液を所定濃度のYAG組成となるように混合した。この混合溶液10Lを、アンモニア水を加えて所定のpHに調整した炭酸塩水溶液8L中に150ml/分の速度で滴下した。

【0018】以下の操作は特に指摘した点以外は実施例1と同様にし、金属イオン濃度、炭酸塩の種類及び濃度、pH、熟成時間、仮焼温度を種々変更してYAG微粉末を作製し（表1、表2）、1650℃で1時間真空焼結した。得られた試料の光直線透過率を表2に示す。なお各沈澱は濾過と水洗を4回繰り返し、いずれも沈澱

中の無関係陰イオン濃度を2000wtppm以下とした。また各試料は、鉍酸塩の滴下の過程で一旦pHが低下した後、pHが再度上昇して定常値に達した。比較例5は、実施例1での熟成時間を短縮して、pHが定常値に達する前に熟成を打ち切ったものである。

【0019】表1、表2から明らかなように、鉍酸塩の水溶液の滴下時のpHを7.5より低くしても（比較例1、2）、11.0より高くしても（比較例3、4）、透明な焼結体は得られない。またpHが定常値に達する

まで熟成しないと（比較例5）光透過率が低下し、同様に金属イオン濃度が1.0mol/Lを越えると（比較例6）光透過率が低下する。これらのことから、鉍酸塩の水溶液の滴下時のpHは7.5～11.0に限られ、金属イオン濃度は0.005～1.0mol/Lが好ましく、熟成はpHが定常値に達するまで行うことが好ましい。

【0020】

【表1】

表1 YAG原料の沈澱条件*

	金属イオン濃度 (mol/L)	炭酸塩 の種類	炭酸塩濃度 (mol/L)	pH	反応/養生 温度(°C)	養生時間 (hr)
実施例2	0.005	NH ₄ ·H·CO ₃	1.0	7.5	35	12
実施例3	0.008	NH ₄ ·H·CO ₃	2.0	9.0	35	12
実施例4	0.008	(NH ₄) ₂ ·CO ₃	2.0	9.0	35	48
実施例5	0.008	(NH ₄) ₂ ·CO ₃	2.0	10.5	35	8
実施例6	0.025	NH ₄ ·H·CO ₃	1.5	10.0	10	24
実施例7	0.025	NH ₄ ·H·CO ₃	1.5	10.0	10	48
実施例8	0.025	NH ₄ ·H·CO ₃	1.5	10.0	10	100
実施例9	0.025	Na ₂ CO ₃	2.0	7.9	60	4
実施例10	0.025	NaHCO ₃	2.0	7.9	60	12
実施例11	0.025	NaHCO ₃	2.0	9.2	60	12
実施例12	0.025	NaHCO ₃	2.0	10.0	60	12
実施例13	0.3	NH ₄ ·H·CO ₃	1.0	8.0	35	24
実施例14	1.0	NH ₄ ·H·CO ₃	1.0	8.0	35	72
実施例15	0.6	(NH ₄) ₂ ·CO ₃	2.0	8.0	35	24
実施例16	0.3	(NH ₄) ₂ ·CO ₃	2.5	8.0	35	24
比較例1	0.02	NH ₄ ·H·CO ₃	1.0	5.5	35	72
比較例2	0.02	NaHCO ₃	1.5	6.2	35	72
比較例3	0.02	NaHCO ₃	2.0	12.0	5	36
比較例4	0.02	NH ₄ ·H·CO ₃	2.5	12.0	5	36
比較例5	0.5	NH ₄ ·H·CO ₃	2.0	8.0	25	1/3
比較例6	2.0	NH ₄ ·H·CO ₃	2.0	8.0	35	72

* 金属イオン濃度はイットリウムイオンとアルミニウムイオンとの合計濃度。

* (NH₄)₂·CO₃は実際には炭酸カルバミン酸水素アンモニウム。

* pHはイットリウム塩とアルミニウム塩の混合水溶液の滴下前の値。

* 養生は熟成を意味し、比較例5を除き、いずれもpHが定常値に達するまで熟成。

【0021】

【表2】

表2 YAG微粉末のセラミック特性*

	仮焼温度 (°C)	一次粒子 径(μm)	二次粒子 径(μm)	焼結密度 (g/cm ³)	透過率 (%)
実施例2	1150	0.16	0.21	理論密度	60.2
実施例3	1150	0.11	0.18	〃	69.9
実施例4	800	0.04	0.35	〃	69.9
実施例5	1150	0.11	0.19	〃	67.4
実施例6	1300	0.07	0.30	〃	71.3
実施例7	1300	0.09	0.25	〃	72.6
実施例8	1300	0.09	0.14	〃	72.6
実施例9	1200	0.18	0.25	〃	65.3

実施例10	1200	0.18	0.25	〃	65.3
実施例11	1300	0.15	0.21	〃	62.2
実施例12	1500	0.20	0.28	〃	59.9
実施例13	1150	0.15	0.23	〃	61.1
実施例14	1150	0.15	0.21	〃	62.0
実施例15	650	0.01	0.35	〃	68.8
実施例16	1150	0.14	0.19	〃	69.2
比較例1	1200	0.008	0.98	4.21	0
比較例2	1150	0.009	1.21	4.33	0
比較例3	1350	0.03	0.92	4.23	0
比較例4	800	0.008	1.51	4.20	0
比較例5	1300	0.008	0.62	4.55	35.5
比較例6	1300	0.008	0.70	4.55	30.2

- * 粒子径はTEM観察により評価.
- * 理論密度 4.55 g/cm^3 .
- * 光直線透過率は波長600nmにて測定.